

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-227808

(P2003-227808A)

(43)公開日 平成15年8月15日(2003.8.15)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード(参考)

G 0 1 N 27/12

G 0 1 N 27/12

C 2 G 0 4 6

27/22

27/22

Z 2 G 0 6 0

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2002-28348(P2002-28348)

(22)出願日 平成14年2月5日(2002.2.5)

(71)出願人 000001247

光洋精工株式会社

大阪府大阪市中央区南船場3丁目5番8号

(72)発明者 櫻 黎明

大阪府大阪市中央区南船場3丁目5番8号

光洋精工株式会社内

(74)代理人 100087701

弁理士 稲岡 耕作 (外1名)

Fターム(参考) 2G046 AA00 BA06 BA09 BB02 BB08

EA01 FA02 FB00 FB02 FE00

FE09 FE12 FE25

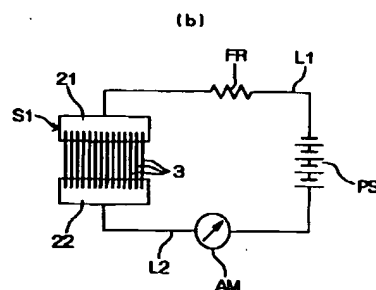
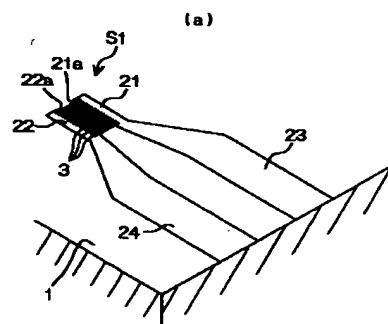
2G060 AA01 AE40 AF10 AG01 JA10

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブを用いたセンサ

(57)【要約】

【課題】 種々の外部刺激の変化に応じてカーボンナノチューブ(CNT)の電気的特性が変化することを利用したセンサを実用化するための、新規な技術を提供する。

【解決手段】 絶縁基板1の表面に近接配置した一対の薄膜状の電極部21、22間を、多数のCNT3を介して電気的に接続したセンサS1である。かかるセンサS1においては、CNT3の、光、磁気、圧力、歪み、温度、雰囲気ガスの種類、気圧などの外部刺激の変化に応じた電気的特性の変化を、一対の電極部21、22に検出回路を接続することによって、電気信号として取り出すことができる。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁基板表面に、一对の薄膜状の電極部を、互いに接触しないように近接配置するとともに、当該絶縁基板表面の、両電極部間の領域と、両電極部上のそれぞれ少なくとも一部の領域とを含む範囲に多数のカーボンナノチューブを配設して、両電極部間を、配設したカーボンナノチューブを介して電氣的に接続したことを特徴とするセンサ。

【請求項2】一对の電極部の、相対向する縁片をともに直線状とし、かつ互いに平行に配置するとともに、多数のカーボンナノチューブを互いに平行に、かつ個々のカーボンナノチューブの両端がそれぞれの電極部と電氣的に接続するよう長さを揃えた状態で、両電極部の縁辺と交差させて配設した請求項1記載のセンサ。

【請求項3】一对の面状電極を、互いに接触しないように両者の間に空隙を設けて対向配置するとともに、上記空隙に多数のカーボンナノチューブを充填して、両面状電極間を、充填したカーボンナノチューブを介して電氣的に接続したことを特徴とするセンサ。

【請求項4】一对の面状電極をともに平面状とし、かつ互いに平行に配置するとともに、多数のカーボンナノチューブを互いに平行に、かつ個々のカーボンナノチューブの両端がそれぞれの面状電極と電氣的に接続するよう長さを揃えた状態で、面状電極の平面方向と交差させて配設した請求項3記載のセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブを用いた新規なセンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】近年、グラファイト構造を有するナノメータオーダの円筒状の物質、いわゆるカーボンナノチューブ（以下「CNT」とする）が発見された〔S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991)〕。CNTは、その微細な構造と種々の特徴的な性質ゆえに、工業的な利用についての研究が盛んに行われている。

【0003】しかし現在のところ、CNT自体の効率的な製造方法が十分に確立されていないこともあって、具体的な利用についての研究は、そのほとんどが緒についたばかりであり、一定の成果が得られているものはごく一部に過ぎないのが現状である。例えば特許第3028674号公報には、CNTを、光、磁気、圧力、歪みおよび温度などの、外部刺激の変化を検出するセンサとして使用できる可能性が示唆されている。

【0004】ところが上記の公報には、CNTを用いたセンサの具体的な構成について一切、記載されていないことから、かかるセンサが未だに実用化されていないことは明らかである。本発明の目的は、種々の外部刺激の変化に応じてCNTの電氣的特性が変化することを利用

したセンサを実用化するための、新規な技術を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段および発明の効果】請求項1記載の発明は、絶縁基板表面に、一对の薄膜状の電極部を、互いに接触しないように近接配置するとともに、当該絶縁基板表面の、両電極部間の領域と、両電極部上のそれぞれ少なくとも一部の領域とを含む範囲に多数のCNTを配設して、両電極部間を、配設したCNTを介して電氣的に接続したことを特徴とするセンサである。

【0006】請求項1のセンサにおいては、上記の範囲に配設したCNTの、光、磁気、圧力、歪み、温度、雰囲気ガスの種類、気圧などの外部刺激の変化に応じた電氣的特性（電気抵抗値や電気容量など）の変化を、一对の電極部に検出回路を接続することによって、電気信号として取り出すことができる。上記センサは、例えば多数のCNTを溶媒に分散して分散液を調製し、この分散液を、スプレーコート法によって、絶縁基板表面の前記範囲に選択的に吹き付け塗布したのち乾燥させてCNTを含む膜を形成したり、あるいは多数のCNTを、バインダー樹脂とともに溶媒に分散して塗布液を調製し、この塗布液を、前記範囲に選択的に塗布したのち乾燥させてCNTを含む膜を形成したりすることによって製造される。

【0007】これらの方法によって製造されたセンサにおいては、多数のCNTの配向がランダムになる。またCNTとしては、センサの特性を考慮すると、そのサイズや構造などが揃ったものを使用するのが望ましいが、サイズや構造などが揃っていないものを用いてコストダウンを図ることもできる。これらの場合、CNTのサイズや構造、あるいは配向のばらつきなどに基づいて、一对の電極部から取り出される電気信号にばらつきを生じるおそれがあるが、こうしたばらつきは、例えば検出回路に補償手段を設けるなどして校正することができる。

【0008】このため、センサを安価かつ容易に製造できるという利点がある。但しセンサの感度や精度を高めることを考慮すると、一对の電極部のうちの少なくとも一方と電氣的に接続されていないなどの理由で、電極部によって電気信号を取り出すことができないCNTを極力、減らすとともに、個々のCNTの特性を揃えることが肝要である。そのためにはサイズ、とくに長さがほぼ一定に揃った多数のCNTを、そのそれぞれの両端が両電極部と確実に接続するように、きれいに配列させるのが好ましい。

【0009】したがって請求項2記載の発明は、一对の電極部の、相対向する縁片をともに直線状とし、かつ互いに平行に配置するとともに、多数のCNTを互いに平行に、かつ個々のCNTの両端がそれぞれの電極部と電氣的に接続するよう長さを揃えた状態で、両電極部の縁辺と交差させて配設した請求項1記載のセンサである。

上記センサは、例えば一定方向に磁場をかけた雰囲気下で、絶縁基板表面の一对の電極部間に、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法などによってCNTを成長させる方法などによって製造される。詳細は後述する。

【0010】請求項3記載の発明は、一对の面状電極を、互いに接触しないように両者の間に空隙を設けて対向配置するとともに、上記空隙に多数のCNTを充填して、両面状電極間を、充填したCNTを介して電氣的に接続したことを特徴とするセンサである。請求項3のセンサにおいては、一对の面状電極間の空隙に充填した多数のCNTの、外部刺激の変化に応じた電氣的特性の変化を、請求項1の場合と同様に、一对の面状電極に検出回路を接続することによって、電気信号として取り出すことができる。

【0011】上記センサは、例えば一对の面状電極間の空隙を、前述したCNTを含む膜によって充填することで製造される。詳しくは、一方の面状電極上にCNTを含む膜を形成したのち、他方の面状電極を積層することなどによってセンサが製造される。これらの方法によって製造されたセンサにおいては、多数のCNTの配向がランダムになる。またCNTとして、サイズや構造などが揃いのものを用いてコストダウンを図ることもできる。CNTのサイズや構造や配向のばらつきなどに基づく、一对の電極部から取り出される電気信号のばらつきは、前記のように検出回路に補償手段を設けるなどして校正すればよい。このため、センサを安価かつ容易に製造できる。

【0012】但しセンサの感度や精度を高めることを考慮すると、この場合もやはりサイズ、とくに長さがほぼ一定に揃った多数のCNTを、それぞれその両端が、両面状電極と確実に接続するように、きれいに配列させるのが好ましい。したがって請求項4記載の発明は、一对の面状電極をともに平面状とし、かつ互いに平行に配置するとともに、多数のCNTを互いに平行に、かつ個々のCNTの両端がそれぞれの面状電極と電氣的に接続するよう長さを揃えた状態で、面状電極の平面方向と交差させて配設した請求項3記載のセンサである。

【0013】上記センサは、例えばスペーサを挟むなどして互いに平行に配置した一对の面状電極に対し、一定方向に磁場をかけた雰囲気下で、CVD法などによってCNTを成長させる方法などによって製造される。この詳細も後述する。

【0014】

【発明の実施の形態】図1(a)は、本発明のセンサの、実施の形態の一例を示す拡大斜視図である。図のセンサS1は、絶縁基板1の表面に、相対向する縁辺21a、22aをともに直線状とし、かつ互いに平行に配置した一对の電極部21、22を近接配置するとともに、多数のCNT3を互いに平行に、かつ個々のCNT3の両端がそれぞれの電極部21、22と電氣的に接続するよう

長さを揃えた状態で、両電極部21、22の縁辺21a、22aと直交させて配設することで、両電極部21、22間を、配設したCNT3を介して電氣的に接続したものである。

【0015】なお図において符号23、24はそれぞれ、電極部21、22と一体に形成された、検出回路を接続するための端子部である。上記のうち絶縁基板1としては、例えばプラスチック、繊維強化プラスチック、セラミックスなどからなり、プリント配線板用などとして従来公知の種々の構成を有する絶縁基板がいずれも使用可能である。また電極部21、22、および端子部23、24は、例えば金、銅、アルミニウムなどの導電性材料を用いて、アディティブ法やサブトラクティブ法などの従来公知の種々の形成方法によって、上記絶縁基板1上に形成することができる。

【0016】CNT3としては、前述した各種の外部刺激の変化に応じて電氣的特性が変化する機能を有するものが、いずれも使用可能である。すなわちグラファイトを1層、筒状に丸めた形状を有し、かつグラファイトのらせんの状態に応じてアームチェア型、ジグザグ型、カイラル型などに分類される種々の単層CNT (以下「SWCNT」とする) や、当該SWCNTを複数層、同芯筒状に重ねた形状を有する多層CNT (以下「MWCNT」とする) を使用することができる。

【0017】長さを揃えた多数のCNT3を図のようにきれいに配列させる方法は種々考えられるが、特に前記のようにCVD法を用いて、両電極部21、22間に、配列された多数のCNT3を直接に生成させる方法が好ましい。この方法を採用する場合には、一对の電極部21、22のうちの一方 (例では電極部21) の少なくとも表面を、Fe、Co、Niまたはこれら金属の2種以上の合金等の触媒、もしくはCVD条件下で触媒に転化する前駆体によって形成する。詳しくは、一方の電極部21の全体を上記触媒またはその前駆体からなる薄膜によって形成するか、あるいは金、銅、アルミニウムなどの導電性材料からなる薄膜の上に、上記触媒またはその前駆体からなる薄膜を積層して一方の電極部21を形成する。

【0018】また、上記一对の電極部21、22上の領域と、両電極部21、22間の領域とを含む範囲以外をマスキングする。次に、CVD装置のチャンバ内で、絶縁基板1に、一方の電極部21側から他方の電極部22側へ向けてCNT3を成長させるべく磁場をかけた状態で、原料としての炭化水素などをチャンバ内に供給しつつCVD法を実施する。そうすると、一方の電極部21の表面の複数箇所から、CNT3のもとになるグラファイトの筒が生成し始め、磁場に沿って成長して他方の電極部22に達することで、図1(a)に示すようにきれいに配列された多数のCNT3が形成される。

【0019】なおCVD法としては、絶縁基板1などへ

の影響を極力、少なくすることを考慮すると、例えばマイクロ波プラズマCVD法などの、より低温でCNT3を生成できる方法が好適に採用される。図1(b)は、上記図1(a)のセンサS1を用いて、外部刺激の変化を検出するための検出回路の一例を等価的に示した回路図である。図の検出回路は、センサS1と電源PSとを繋ぐ2本の線路L1、L2のうちの一方の線路L1に、抵抗値調整のための固定抵抗FRを直列に挿入するとともに、他方の線路L2に、電流計AMを直列に挿入したものである。

【0020】図の検出回路においては、外部刺激の変化によってCNT3の電気抵抗値が変化すると、回路を流れる電流値が変化するので、この変化を電流計AMによって読み取ることができる。なお図の例では、絶縁基板1上に、一対の電極部21、22とそれぞれ直結する端子部23、24を設けて、上記検出回路の全体を外付けとしていたが、例えば絶縁基板1上に、固定抵抗FRなどの検出回路の一部を実装してもよい。

【0021】図2(a)は、本発明のセンサの、実施の形態の他の例を示す拡大斜視図である。図のセンサS2は、絶縁基板1の表面に、一対の薄膜状の電極部21、22を互いに接触しないように近接配置するとともに、当該絶縁基板1の表面の、両電極部21、22間の領域と、両電極部21、22上のそれぞれ一部の領域とを含む範囲に、多数のCNTを含む膜30を形成すること

で、両電極部21、22間を、当該膜30中に含まれるCNTを介して電氣的に接続したものである。

【0022】上記膜30は、前述したように多数のCNTを溶媒に分散して分散液を調製し、この分散液を、スプレーコート法によって、絶縁基板1の表面の前記範囲に選択的に吹き付け塗布したのち乾燥させるか、あるいは多数のCNTを、バインダー樹脂とともに溶媒に分散して塗布液を調製し、この塗布液を、前記範囲に選択的に塗布したのち乾燥させるなどして形成される。このうち前者の膜30は、絶縁基板1に対する接着性を向上するなどの目的で、バインダー樹脂を含む被覆層で被覆してもよい。ただしセンサS2で検出する外部刺激が光である場合、被覆層は透光性とする必要がある。また雰囲気ガスの種類や気圧などを検出する場合、被覆層は通気性とする必要がある。

【0023】膜30中のCNTは、先に述べたようにランダムに配向されるが、そのうち少なくとも1つのCNTでも、両端がそれぞれの電極部21、22と電氣的に接続されるように配向されていれば、センサS2は動作可能である。また2つ以上のCNTが接触してCNTの列を形成し、その列の両端がそれぞれの電極部21、22と電氣的に接続された状態でも、センサS2は動作可能である。なお、膜30中のCNTの配向方向をできるだけ揃えるために、前者の製造方法においては、当該膜30を形成する際に分散液を吹き付ける方向を調整した

り、あるいは吹き付けの途中や吹き付け後、乾燥前の分散液に、一定方向から電場や磁場を印加したりしてもよい。

【0024】また同様に後者の製造方法においては、塗布液を塗布して膜30を形成する際に、塗布液に一定方向から外力を加えるようにしたり、あるいは吹き付けの途中や吹き付け後、乾燥前の分散液に、一定方向から電場や磁場を印加したりしてもよい。あるいはまた両方の製造方法に共通の処理として、電極部21、22と、その間の絶縁基板1の表面とを一定方向にラビング処理するなどしてもよい。

【0025】膜30中に含まれるCNTとしては、先に述べたように、長さなどのサイズや構造などが揃ったものを使用するのが好ましいが、サイズや構造などが揃っていないものを用いてコストダウンを図ることもできる。図2(b)は、上記図2(a)のセンサS2を用いて、外部刺激の変化を検出するための検出回路の一例を等価的に示した回路図である。図の検出回路は、センサS2と電源PSとを繋ぐ2本の線路L1、L2のうちの一方の線路L1に、抵抗値を調整することと、前述したばらつきを補償することとを目的として可変抵抗VRを直列に挿入するとともに、他方の線路L2に、電流計AMを直列に挿入したものである。

【0026】図の検出回路においても、外部刺激の変化によって膜30中のCNTの電気抵抗値が変化すると、回路を流れる電流値が変化するので、この変化を電流計AMによって読み取ることができる。図3(a)は、本発明のセンサの、実施の形態のさらに他の例を示す拡大斜視図である。図のセンサS3は、平面状の一対の面状電極41、42を互いに平行に配置するとともに、多数のCNT3を互いに平行に、かつ個々のCNT3の両端がそれぞれの面状電極41、42と電氣的に接続するように長さを揃えた状態で、面状電極41、42の平面方向と直交させて配設することで、両面状電極41、42間を、配設したCNT3を介して電氣的に接続したものである。

【0027】一対の面状電極41、42はそれぞれ、絶縁基板11、12の表面に、前記金、銅、アルミニウムなどの導電性材料を用いて、アディティブ法やサブトラクティブなどの従来公知の形成方法によって導電性の薄膜を形成することで得られる。絶縁基板11、12としては、やはりプラスチック、繊維強化プラスチック、セラミックスなどからなり、プリント配線板用などとして従来公知の種々の構成を有する絶縁基板が使用できる。

【0028】また、上記導電性材料にて形成した板材などの表面を平面状に仕上げて、一対の面状電極41、42とすることもできる。この場合は絶縁基板11、12を省略できる。一対の面状電極41、42間に、長さを揃えた多数のCNT3を図のようにきれいに配列させるには、前記のようにCVD法を用いた方法を行うのが好

ましい。

【0029】この方法を採用する場合には、まず一對の面状電極41、42のうち的一方（例では面状電極42）の少なくとも表面を、先の場合と同様に触媒もしくはその前駆体によって形成する。次に、両面状電極41、42を、図示しないスペーサを挟むなどして互いに平行に配置した状態で固定し、CVD装置のチャンバ内で、一方の面状電極42側から他方の面状電極41側へ向けてCNT3を成長させるべく磁場をかけた状態で、原料としての炭化水素などをチャンバ内に供給しつつCVD法を実施する。そうすると、一方の面状電極42の表面の複数箇所から、CNT3のもとになるグラファイトの筒が生成し始め、磁場に沿って成長して他方の面状電極41に達することで、図3(a)に示すようにきれいに配列された多数のCNT3が形成される。

【0030】この場合も、CVD法としては、絶縁基板11、12などへの影響を極力、少なくすることを考慮すると、例えばマイクロ波プラズマCVD法などの、より低温でCNT3を生成できる方法が好適に採用される。図3(b)は、上記図3(a)のセンサS3を用いて、外部刺激の変化を検出するための検出回路の一例を等価的に示した回路図である。図の検出回路は、先の図1(b)のものと同様に、センサS3と電源PSとを繋ぐ2本の線路L1、L2のうち一方の線路L1に、抵抗値調整のための固定抵抗FRを直列に挿入するとともに、他方の線路L2に、電流計AMを直列に挿入したものであって、外部刺激の変化によってCNT3の電気抵抗値が変化したことを、回路を流れる電流値の変化として、電流計AMによって読み取ることができる。

【0031】図4(a)は、本発明のセンサの、実施の形態のさらに他の例を示す拡大斜視図である。図のセンサS4は、一對の面状電極41、42を、互いに接触しないように両者の間に空隙を設けて対向配置するとともに、上記空隙に多数のCNTを含む膜30を挟むことで、両面状電極41、42間を、当該膜30中に含まれるCNTを介して電気的に接続したものである。

【0032】一對の面状電極41、42はそれぞれ、図3(a)の例と同様に、絶縁基板11、12の表面に、前記金、銅、アルミニウムなどの導電性材料を用いて、アディティブ法やサブトラクティブなどの従来公知の形成方法によって導電性の薄膜を形成することで得られる。絶縁基板11、12としては、プラスチック、繊維強化プラスチック、セラミックスなどからなり、プリント配線板用などとして従来公知の種々の構成を有する絶縁基板が使用できる他、上記導電性材料にて形成した板材などの表面を平面状に仕上げて一對の面状電極41、42として、絶縁基板11、12を省略することもできる。

【0033】膜30は、図2(a)の例と同様にして形成される。すなわち多数のCNTを溶媒に分散して分散液を調製し、この分散液を、スプレーコート法によって、

一對の面状電極41、42のうち一方の表面に吹き付け塗布したのち乾燥させるか、あるいは多数のCNTを、バインダー樹脂とともに溶媒に分散して塗布液を調製し、この塗布液を、一對の面状電極41、42のうち一方（例えば面状電極42）の表面に塗布したのち乾燥させるなどして膜30が形成される。

【0034】このあと、上記膜30上に他方の面状電極41を積層するとセンサS4が得られるのであるが、前者の膜30は外圧等に弱いため、例えば両面状電極41、42間にスペーサを挟むなどして膜30を保護するのが好ましい。膜30中のCNTは、先に述べたようにランダムに配向されるが、そのうち少なくとも1つのCNTでも、両端がそれぞれの面状電極41、42と電気的に接続されるように配向されているか、もしくは2つ以上のCNTが接触してCNTの列を形成し、その列の両端がそれぞれの面状電極41、42と電気的に接続された状態であれば、センサS4は動作可能である。

【0035】なお、膜30中のCNTの配向方向をできるだけ揃えるためには、前記と同様の処理を施してもよい。膜30中に含まれるCNTとしては、先に述べたように、長さなどのサイズや構造などが揃ったものを使用するのが好ましいが、コストダウンを図るために、サイズや構造などが不揃いのものを用いてもよい。図4(b)は、上記図3(a)のセンサS3を用いて、外部刺激の変化を検出するための検出回路の一例を等価的に示した回路図である。

【0036】図の検出回路は、先の図2(b)のものと同様に、センサS4と電源PSとを繋ぐ2本の線路L1、L2のうち一方の線路L1に、抵抗値調整とばらつき補償のための可変抵抗VRを直列に挿入するとともに、他方の線路L2に、電流計AMを直列に挿入したものであって、外部刺激の変化によって膜30中のCNTの電気抵抗値が変化したことを、回路を流れる電流値の変化として、電流計AMによって読み取ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図(a)は、本発明のセンサの、実施の形態の一例を示す拡大斜視図、図(b)は、上記センサに接続する検出回路の一例を等価的に示した回路図である。

【図2】図(a)は、本発明のセンサの、実施の形態の他の例を示す拡大斜視図、図(b)は、上記センサに接続する検出回路の一例を等価的に示した回路図である。

【図3】図(a)は、本発明のセンサの、実施の形態のさらに他の例を示す拡大斜視図、図(b)は、上記センサに接続する検出回路の一例を等価的に示した回路図である。

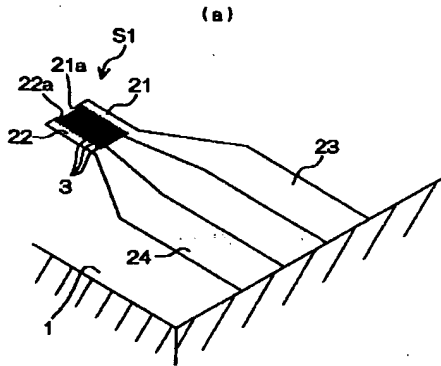
【図4】図(a)は、本発明のセンサの、実施の形態のさらに他の例を示す拡大斜視図、図(b)は、上記センサに接続する検出回路の一例を等価的に示した回路図である。

【符号の説明】

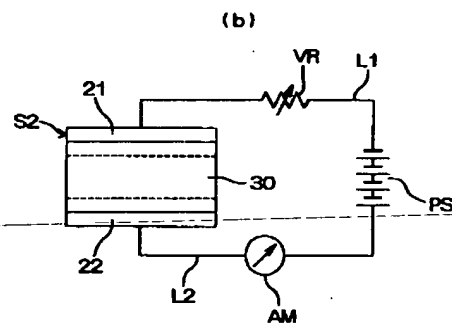
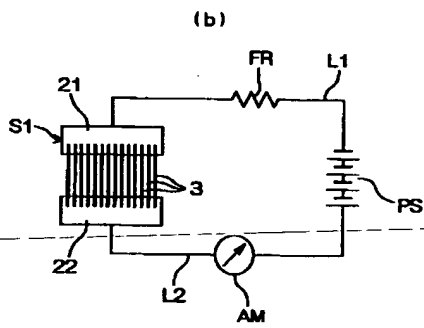
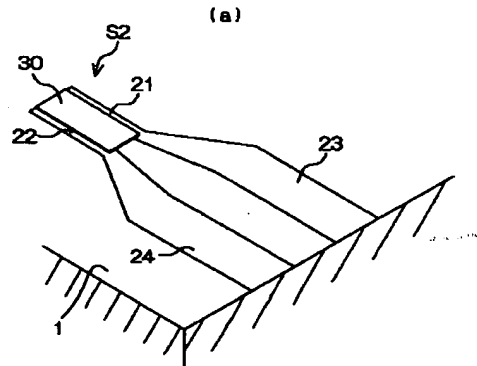
1 絶縁基板
21、22 電極部

21a、22a 縁辺
3 CNT

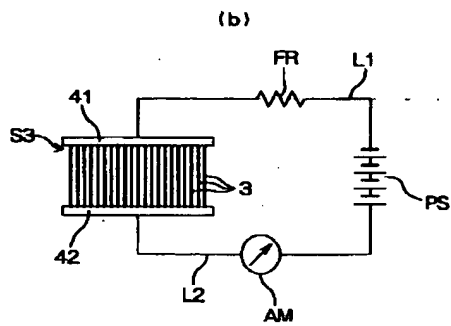
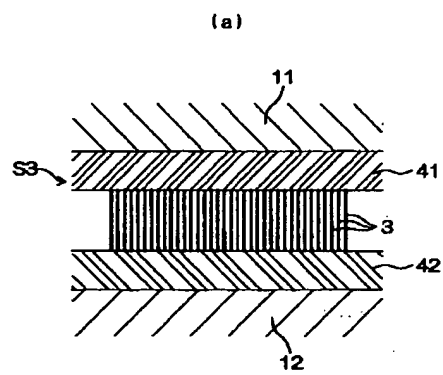
【図1】



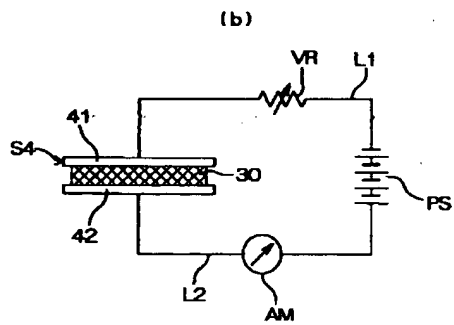
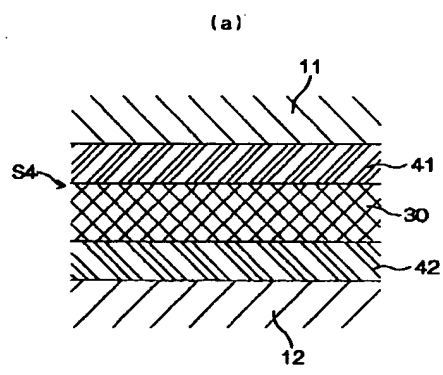
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.